

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **63-161029**

(43)Date of publication of application : **04.07.1988**

(51)Int.Cl.

C08J 5/18
B29C 55/12
// C08K 3/26
C08L 67/02
B29K 67:00
B29L 7:00

(21)Application number : **61-315114**

(71)Applicant : **TORAY IND INC**

(22)Date of filing : **25.12.1986**

(72)Inventor : **NAGATA RYUICHI**

KITAURA KOICHI

SUZUKI MASARU

(54) WHITE POLYETHYLENE TEREPHTHALATE FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled film having a specific whiteness of raw polymer chip and a specific void ratio of the film, by melting and extruding polymer chips produced by adding a specific amount of fine calcium carbonate powder to polyethylene terephthalate and biaxially drawing the produced film.

CONSTITUTION: Polymer chips produced by adding 5W30wt.%, preferably 8W25wt.% calcium carbonate fine powder (preferably having an average particle diameter of 0.3W1.5 μ m) to a polyethylene terephthalate (preferably containing \geq 90mol% ethylene terephthalate unit) are extruded in molten state and biaxially drawn (at an areal draw ratio of 9W15) to obtain the objective film having high reflectivity of light and excellent whiteness and satisfying the formulas $\alpha \geq 45$ (preferably $\alpha \geq 50$), $7 \leq \beta \leq 30$ (preferably $10 \leq \beta \leq 25$) and $\alpha \cdot \log \beta \geq 65$, where in α (%) is whiteness of the chip and β (%) is void ratio of the film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑥ 日本国特許庁 (JP)

⑦ 特許出願公開

⑧ 公開特許公報 (A) 昭63-161029

⑨ Int.Cl.*

C 08 J	5/18
B 29 C	55/12
C 08 K	3/26
C 08 L	67/02
B 29 K	67/00
B 29 L	7/00

識別記号

C E S
C A C
K J R

序内整理番号

8720-4F
7446-4F
6845-4J
6904-4J

⑩ 公開 昭和63年(1988)7月4日

4F 審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑪ 発明の名称 白色ポリエチレンテレフタレートフィルム

⑫ 特願 昭61-315114

⑬ 出願 昭61(1986)12月25日

⑭ 発明者 永田 隆一 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑮ 発明者 北浦 好一 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑯ 発明者 鈴木 勝 静岡県三島市4845番地(町、丁目表示なし) 東レ株式会社三島工場内

⑰ 出願人 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番地

明細書

1. 発明の名稱

白色ポリエチレンテレフタレートフィルム

2. 特許請求の範囲

ポリエチレンテレフタレートに樹粒子状炭酸カルシウムを5~30wt%含有させたポリマチップを溶融押し出し、二軸延伸したフィルムであって、該ポリマチップの白色度をa%、二軸延伸後のフィルムのボイド率をb%としたとき、

$$a \geq 45$$

$$7 \leq b \leq 30$$

$$a + 10g b \geq 65$$

を満足することを特徴とする白色ポリエチレンテレフタレートフィルム。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、白色ポリエチレンテレフタレートフィルムに関するものであり、さらに詳しくは、X線増感紙、白板、カード、印刷紙、ラベルなどの基材として好ましく用いられる白色ポリエチレン

テレフタレートフィルムに関するものである。

〔従来の技術〕

従来、白色の無機粒子をポリエチレンテレフタレートに加えて白色フィルムを得ることはよく知られている。例えば、酸化チタンを多量に添加した例(特開昭59-8782号)や硫酸バリウムを多量に添加した例(特公昭60-30930号)などがある。さらに特公昭43-12013号公報には多量の炭酸カルシウムを添加することが開示されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかし、上記従来の技術において、酸化チタンは380nm以下の可視光を急速に吸収するため黄味を帯び白色性が劣る。また、450nm以下の可視光高反射率が必要とされるX線増感紙用基材として不満足である。

また、硫酸バリウムは分散が難しい上、黄味若色があり白色性が劣る。さらに、炭酸カルシウムを単に多量にポリエチレンテレフタレートに添加しても粒子の凝集を生じ易く、黄味若色した白色性のあるフィルムとなり実用化に至っていない。

特開昭63-161029 (2)

本発明は、かかる問題点を解決し、又輸送紙、白板を始め、カード、印画紙、ラベルなどの基材として、可視光の高反射率を達成し、白色性に優れる白色ポリエチレンテレフタレートフィルムを提供することを目的とするものである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、ポリエチレンテレフタレートに微粒子状炭酸カルシウムを5~30wt%含有させたポリマチップを溶融押出し、二軸延伸したフィルムであって、該ポリマチップの白色度をa%、二軸延伸後のフィルムのボイド率をb%としたとき、

$$a \geq 45$$

$$7 \leq b \leq 30$$

$$a \cdot 10^9 b \geq 65$$

を満足することを特徴とする白色ポリエチレンテレフタレートフィルムである。

本発明におけるポリエチレンテレフタレート(以後PETと略称する)とは、エチレンテレフタレート単位が80モル%以上、好ましくは90モル%以上であるものをいう。もちろん、上記の範囲

%以下が好ましい。

また、PETに添加する白色系粒子、シリカ、硫酸カルシウム、アルミナ、酸化マグネシウムなど種々検討したが、溶融粘度の低下が大きく製膜が不良であったり、分散が難しかったり、着色を起こしたりして好ましくなかった。

本発明においては、かかる微粒子状炭酸カルシウムをPETに5~30wt%、好ましくは8~25wt%含有させる。含有量がこの範囲より少ないと可視光の高反射率が達成できず、白色性も劣る。一方、多過ぎると分散不良や延伸時に破れを生じ好ましくない。

本発明でいうチップの白色度とは、JIS L 1073の方法に基づいて、カラーマシン(東洋理化製)でハンター値(L, a, b)を測定し算出した値である。

本発明における二軸延伸とは、業界公知の方法に従った同時に遅延または逐次の二軸延伸をいい、ボイドの生成、さらにはフィルムの強度、寸法安定性等との上からも必要なものである。

内で、他種のジカルボン酸成分(例えば、イソフタル酸、アゼビン酸、セバシン酸など)あるいはジオール成分(例えば、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ネオペンチルグルコールなど)が共重合されていてよい。また、このPETの中には公知の各種添加剤、例えば、酸化防止剤、潤滑剤、滑溜防止剤などが添加されていてよい。

微粒子状炭酸カルシウムとは、平均粒径が0.1~4μm、好ましくは0.3~1.5μmであるものを言い、この範囲を外れると可視光の高反射率が得られない傾向にある。炭酸カルシウムとしては、天然品と合成品、さらには、その結晶タイプとしてカルサイト、アラゴナイト、バテライトなどが挙げられるが、いかなるものであってもよい。また、炭酸カルシウムは、ステアリン酸やデシルベンゼンスルホン酸ソーダなどで表面処理されていてよく、さらには、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素などの不純分が多少含まれていてよい。但し、不純分の含有量は10

本発明でいうボイド率とは、フィルム中の空洞率をいいASTM-D1505-68(乾液にはn-ヘプタン、重液には四塩化炭素を用いた)によってフィルム密度を測定し求めた。

本発明において、チップの白色度をa%、フィルムのボイド率をb%とした時、これらによる関係式はa·10^9 b ≥ 65、好ましくはa·10^9 b ≥ 70である。(ここで用いる10^9は常用対数である)この範囲を外れると可視光の高反射率が得られず白色性の劣ったものとなる。さらに、上記において、aは、45%以上、好ましくは50%以上である。aがこの値より小さいと実質的に高反射率が得られず、白色性も劣り好ましくない。また、bの範囲は7~30%、好ましくは10~25%である。bがこの範囲より小さいと高反射率が得られなかつたり、白色性が劣つたりする。一方、bがこの範囲より大きいと製膜時に破れを生じ易く好ましくない。

次に本発明フィルムの製造方法について述べるが、これはあくまで具体例であり、本発明内容を

特開昭63-161029 (3)

拘束するものではない。

本発明の微粒子状炭酸カルシウムをPETに含有させる方法としては、混合時添加法やドライブレンンド法などがあるが、粒子分散が比較的容易な混合時添加法がよい。まずPETの重合反応系に微粒子状炭酸カルシウムを添加するに当ってリン化合物を、得られるPETに対して0.03～1.5wt%、好ましくは0.1～1wt%添加する。リン化合物がこの範囲より少ないとポリマチップの白色度が低下したり、微粒子状炭酸カルシウムの分散性が不良となる傾向がある。一方、リン化合物がこの範囲より多いと重合反応性が低下し、ポリマの極限粘度の低下や軟化点の低下を起こし好ましくない。ここでいうリン化合物とは、リン酸、亜リン酸、ホスホン酸およびそれらの誘導体などによく、具体的にはリン酸、亜リン酸、リン酸トリメチルエステル、リン酸トリアチルエステル、リン酸トリフェニルエステル、リン酸モノあるいはジメチルエステル、亜リン酸トリメチルエステルなどをあげることができる。中でもリン酸、亜リン

酸およびそれらのエステル形成性誘導体が特に好みしい。

本発明の微粒子状炭酸カルシウムおよびリン化合物の重合反応系への添加時間はいずれであってもよく、好ましくはPET製造時のエステル化もしくはエステル交換反応前から混合初期の間であり、さらに好ましくはエステル化もしくはエステル交換反応終了時点から混合初期の間である。

また、微粒子状炭酸カルシウムとリン化合物の重合反応系への添加方法としては特に限定されるものでなく、微粒子状炭酸カルシウムとリン化合物を同時にあるいは混合して添加してもよい。

ポリエステル反応系へ添加する炭酸カルシウムおよびリン化合物は粉体あるいは液体としてさらにはそのままの形体で添加してもよいが、ポリエステル中の炭酸カルシウムの分散性の点から、グリコールなどの有機溶媒などと適宜、混合したスラリー状あるいは液体状態で添加する方法が好ましい。さらにそれらのスラリー、液体を加熱処理

したのち添加してもよい。

また本発明のポリエステルは製造時に通常用いられるリチウム、ナトリウム、カルシウム、マグネシウム、マンガン、亜鉛、コバルト、アンチモン、ゲルマニウム、チタン等の金属化合物触媒、酸化防止剤、顔料、螢光増白剤、界面活性剤、帯電防止剤などを必要に応じ添加しても構わない。あとは業界公知の方法で重合を行なえばよいが、混合時の真空度が悪化したり、重合時間が長引くとポリマチップの白色度が低下する傾向にあるので好ましくない。また、得られるポリマの極限粘度は0.53～0.75、好ましくは0.55～0.70である。この範囲より小さないと、ポイドの生成を招したり、脆いフィルムとなる。一方、この範囲より大きくなると押出負荷が大きくなったり、延伸時の応力が大きくなり延伸しづらい。このように上記重合によって得られたポリマのチップの白色度は本発明の範囲内となり、微粒子状炭酸カルシウムの分散も良好となる。なお、チップの白色度を80%以上にすることは実質的に難しい。

このチップを120～180℃の温度で1～20時間真空乾燥(100torr以下が好ましい)して、チップ中の水分含有率を0.05wt%以下、好ましくは0.01wt%以下にする。水分含有率が上記範囲より大きいと溶融押出で得られるフィルムの極限粘度が低下し易く、ポイドの生成を招したり、脆化したフィルムとなったりする。乾燥したチップを270～300℃に加熱した押出樹に供給し、T字型口金よりフィルム状に成形する。この際、得られるフィルムの白さを強調するために螢光増白剤をマスターチップまたは粉体の形で混合添加することは何らさしつかえない。さらにこのフィルムを表面温度30～60℃の冷却ドラムで冷却固化せしめ来延伸シートとした後、80～120℃に加熱した予熱ロール群に導き、縱延伸し、20～30℃のロール群で冷却する。続いて報延伸したフィルムの両端をクリップで把持しながらテンダーに導き50～140℃に加熱された雰囲気中で横延伸する。延伸倍率は横、縦それぞれ2～5倍に延伸するが、その面積倍率(縦延伸倍率×横延伸倍率)は6～20倍、

特開昭63-161029 (4)

好みしくは9～15倍である。面積倍率がこの範囲より小さいとポイドの生成量が少なく、低反射率で白色性が劣り好みしくない。一方、面積倍率がこの範囲より大きいと製造性不良（延伸むらや破れ）となり好みしくない。さらにこの二拍延伸したフィルムの平面性、寸法安定性等を付与するため、テンター内で150～230℃の熱固定を行ない、均一に徐冷後空温まで冷やして巻きとる。こうして得られたフィルムのポイド率は本発明の範囲内となる。

このように製造条件を工夫してゆくことによりチップの白色度(a)およびフィルムのポイド率(b)を高い値に維持でき、 $a \cdot 10^9 b \geq 65$ を満足する本発明フィルムが得られる。

〔測定および評価方法〕

本発明に用いた測定および評価方法は次の通りである。

(1) チップの白色度

JIS L 1073の方法に基づいて東洋塑化製カラーマシンでL, a, b値を測定し次式に

0-クロロフェノールを溶媒として25℃にて測定した。

(4) ポリマ中の粒子の分散性

ポリマ20gを二枚のカバーガラス間にさみ、255℃で溶融プレス冷却後、顕微鏡観察によって判定した。

○：凝聚粒子は殆ど観察されない。（本発明の目的範囲である）

△：わずかに凝聚粒子が観察される。（本発明の目的に達しない）

×：多くの凝聚粒子が観察される。（本発明の目的に達しない）

(5) フィルムの反射率

日立製分光光度計323型でフィルム厚み200μmの可視光（350～700nm）反射率を測定し判定した。（炭化マグネシウム白板の反射率を100%基準とした）

○：可視域における反射率が98%以上。（本発明の目的範囲内で特に好みしい）

○：可視域における反射率が94%以上98%未満。

より求めた。チップサイズは、径が3mmのガットを長さ4mmにカットしたもの用いた。

$$\text{チップの白色度 } W = 100 - \sqrt{(100-1)^2 - a^2 + b^2}$$

(2) ポイド率

ASTM-D1505-68（軽版にはn-ヘプタン、重版には四塩化炭素を用いた）によってフィルム密度を測定し次式より求めた。

$$\text{ポイド率 } X = 100 - \left(\frac{A}{a} + \frac{B}{b} \right) \times C$$

ここで

A：添加粒子の濃度（wt%）

a：添加粒子の密度（g/cm³）

微粒子状炭酸カルシウムの密度は
2.6g/cm³とした。

B：PETの濃度（wt%）

D：PETの密度（g/cm³）

1.393を用いた。

C：測定したフィルム密度（g/cm³）

(3) 極限粘度

（本発明の目的範囲内である）

△：可視域における反射率が91%以上94%未満。
(本発明の目的に達しない)

×：可視域における反射率が91%未満。（本発明の目的に達しない）

(6) フィルムの白色性

JIS L 1074 二波長法4B-3G

（Bは波長450nmの反射率、Gは550nmの反射率を用いた）による白色度と目視により判定した。

○：白色度95%以上。（黄味、くすみが全く見られず、本発明の目的範囲内で特に好みしい）

○：白色度92～95%未満。（黄味、くすみがほとんど感じられず、本発明の目的範囲内である）

△：白色度89～92%未満。（黄味、くすみが感じられ、本発明の目的に達しない）

×：白色度89%未満。（黄味、特にくすみが強くなり、本発明の目的に達しない）

[家庭學]

以下、実施例および比較例に基づいて、本発明の一実施態様を説明する。

実施例 1～6、比較例 1～5

重合および製膜の製造条件を変更して、各種特性を持つフィルム作り、これらのフィルムについて、白色ポリエチレンテレフタレートフィルムとしての品質を評価した。その結果をまとめて表1に示す。これらの結果から、テップの白色度(a)、フィルムのボイド率(b)との関係式 $a = \log b$ を本発明の範囲内に保つと、可視光の反射率が大きく、白色性に優れた白色ポリエチレンテレフタレートフィルムができることがわかる。

七

No.	チラテの 白色度 (%)	チラテの 白色度 (%)	測定	
			反射率 a、b、lgb	反射率 白色度
実験例 1.	70.0	10.0	70.0	6
2.	65.5	12.5	71.0	6
3.	60.5	21.8	81.0	0
4.	54.3	18.2	68.4	0
5.	48.1	24.5	66.8	0
6.	73.2	19.1	93.8	0
実験例 1.	71.2	7.5	62.3	4
2.	61.5	10.3	62.2	4
3.	40.1	22.0	53.8	x
4.	53.3	12.1	57.7	x
5.	76.1	6.0	59.2	a

寒鄉例 7

ジメチルテレフタレート85wt%部、エチレングリコール60wt%部とを酢酸カルシウム0.09wt%部を触媒として常法に従いエステル交換反応せしめたのち、リン化合物としてポリマに対し0.18wt%となるようトリメチルホスフェート10wt%含有するエチレングリコール溶液を添加し、直後に平均粒径1μmの微粒子状炭酸カルシウムをポリマに対して14wt%となるように40wt%エチレングリコールスラリーを添加し、次いで塩化触媒として三酸化アンチモン0.93重量部を添加した。

その後、高温減圧化にて常法に従い塩結合反応を行ない極限軟度0.603のポリエチレンテレフタレートを得た。得られたポリマ中の微粒子状炭酸カルシウムの分散性は良好であり、チップの白色度は、65.2%であった。

得られたポリマを十分に真空乾燥した後、これを 100重量部、螢光増白剤“OB-1”（イーストマン社製）を 0.03重量部としスピーマキサーで混合後、285 °C に加熱した押出機に供給して未延

伸シートとした状、常温により、予熱温度90℃のロール群で3.2倍に横延伸し、30℃のロール群で冷却したのち、両端をクリップで把持しながらテンダーに挿入して、予熱温度95℃で3.2倍に横延伸し、220℃で熱固定して、厚さ200μmのフィルムを得た。得られたフィルムのボイド率は15%であり、反射率が大きく、白色性に優れていた。

实施例 8

極限粘度0.71のP E T粉体を十分に真空乾燥した後、これを100重量部、トリメチルホスフエート0.8重量部、平均粒径が1.2μmの微粒子状炭酸カルシウム(天然品)をP E Tに対し20wt%として、これらをスーパーミキサーで十分混合した後、285℃に加熱した押出機に供給して、7mm中の口金より押出し、水槽で急冷し、カッティング、チップ化したポリマを得た。得られたポリマ中の微粒子状炭酸カルシウムの分散性は良好であり、チップの白色度は60%であった。このチップを実施例7と同様の手段で製膜し厚さ200μmのフィルムを得た。得られたフィルムのボイド率は18%で

あつた。本フィルムは、反射率が大きく、薄味、くすみが殆ど感じられず良好であった。

实施例9

ポリマに対するトリメチルホスフェートの添加量を0.04wt%とする以外は実施例7と同様の方法でポリエチレンテレフタレートを得た。ポリマ中には微粒子状炭酸カルシウムの凝聚は殆どなかった。また、チップの白色度は54%であった。このポリマを延伸倍率 3.4×3.6 倍に延伸する以外は実施例7と同様の手段で製膜し厚さ200μmのフィルムを得た。得られたフィルムのポイド率は20%であった。本フィルムは反射率が大きく、質味、くすみが殆ど感じられず良好であった。

比較圖 6

実施例9と同様の手段で得たポリマー（チップの白色度54%）を実施例7と同様の手段で製造し、厚さ200μmのフィルムを得た。得られたフィルムのボイド率は14%であった。本フィルムは反射率がやや低く、苦味、くすみがあった。

實施例 10、比較圖 7~10

特翻印63-161029 (6)

各種無機粒子の種類と炭酸塩およびリン化合物の量を変更する以外は実験例7と同様の手段で厚さ 200 μのフィルムを作り評価した。その結果をまとめ表2に示す。

No.	性子	速成 測定値 (kgf)	トメルキスフク ーの高さ (kgf)	用意		
				分離率	反動率	白色性
天絨織 10	繊維子供供給	1.3	0.15	0	0	○
カシミヤウム	カルシウム	7	0.03	○	×	x
化成チタン	チタン	1.4	*	○	×	x
8	9	1.4	0.02	△	×	x
10	10	20	0.02	×	△	△
生絲織	生絲バリウム	1.4	0.02	○	×	x

[発明の歴史]

本発明は、PETに多量の微粒子状炭酸カルシウムを含有させるに当り、得られるチップの白色度とフィルムのボイド率との関係式 $y = 100 - 10x$ が特定範囲にある白色ポリエチレンテレフタレートフィルムとしたので、次のことき優れた効果を奏するものである。

(イ) 従来得られなかつた可視光の高反射率フィルムが得られる。

(口) 黄味、くすみのない白色性の高いフィルムが得られる。

かくして得られた本発明の白色ポリエチレンテレフタレートフィルムは、光線反射率が高く白色性に優れているため、X線増感紙を始め、白板、カード、印画紙、ラベル、表示板などの基材として好ましく用いられる。

特許出願人 東レ株式会社